

Plastic material and its use

Patent number: EP0534308

Publication date: 1993-03-31

Inventor: LECHNER ROLAND (DE)

Applicant: LECHNER ROLAND (DE)

Classification:

- **international:** B05B11/00; B65D83/14; C08L77/06

- **european:** B05B11/00B; B65D83/14; C08L77/00; C08L77/06

Application number: EP19920115876 19920917

Priority number(s): DE19914131436 19910921

Also published as:

 JP5270575 (A)

 DE4131436 (A1)

 EP0534308 (B1)

Cited documents:

 EP0230815

 EP0233428

 EP0086377

[Report a data error here](#)

Abstract of EP0534308

A plastic material or a plastic mixture for mounting parts in devices, in particular for valve elements of valves in aerosol containers, contains up to 100% by weight, preferably from about 40 to 95% by weight, of at least one polyether block amide and less than about 60% by weight, preferably from about 20 to 5% by weight, of a styrene-butadiene elastomer, or comprises these components.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 534 308 A1**

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: **92115876.2**

⑮ Int. Cl.5: **C08L 77/06, //B65D83/14,
B05B11/00,(C08L77/06,09:06)**

⑯ Anmeldetag: **17.09.92**

⑭ Priorität: **21.09.91 DE 4131436**

⑯ Anmelder: **Lechner, Roland
Eisenacherstrasse 97
W-1000 Berlin 30(DE)**

⑮ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
31.03.93 Patentblatt 93/13

⑰ Erfinder: **Lechner, Roland
Eisenacherstrasse 97
W-1000 Berlin 30(DE)**

⑯ Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE**

⑰ Vertreter: **Hiebsch, Gerhard F., Dipl.-Ing.
Hiebsch & Peege Patentanwälte Postfach 464
Erzbergerstrasse 5a
W-7700 Singen 1 (DE)**

④ Kunststoffwerkstoff und dessen Verwendung.

⑤ Ein Kunststoffwerkstoff bzw. eine Kunststoffmischung für Einbauteile in Vorrichtungen, insbesondere für Ventilkörper von Ventilen in Aerosolbehältern, enthält bis zu 100 Gew.- %, bevorzugt etwa 40 bis 95 Gew.-%, wenigstens eines Polyetherblockamids und unter etwa 60 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 5 Gew.- %, eines Styrol-Butadien-Elastomeren oder besteht aus diesen Komponenten.

EP 0 534 308 A1

Die Erfindung betrifft einen Kunststoffwerkstoff für die Herstellung von -- zum Einsatz in Vorrichtungen bestimmten -- Einbauteilen, insbesondere von Ventilkörpern für Ventile sowie die Verwendung des Kunststoffwerkstoffes.

In der betrieblichen -- vor allem der chemischen und kosmetischen -- Praxis besteht häufig der Wunsch 5 nach Lösungsmittelbeständigen und demnach flexiblen sowie leicht bewegbaren Einbauteilen. Beispielsweise sucht man solche Einbauteile als Ventilkörper in Ventilen von Druckgefäß en wie etwa in Aerosoldosen.

Aerosolbehälter werden beispielsweise seit mehreren Jahren zur Verpackung von Mehr-Komponenten-Polyurethansystemen eingesetzt, wie sie in der Baubranche Verwendung finden.

Für die Bedürfnisse in der Kosmetik-Branche sind derartige Behälter wenig oder gar nicht geeignet, da 10 insbesondere der Ventilmechanismus den dabei verwendeten Chemikalien nicht gewachsen ist. Vor allem weisen die bislang eingesetzten Ventilkörper eine zu geringe Lösungsmittelbeständigkeit -- etwa gegen Azeton, Methylchlorid, Trichlorethylen od. dgl. -- auf, wenn sie genügend elastisch sein sollen. Zudem soll insbesondere für herkömmliche Spraydosen -- etwa für ein Mehr-Komponenten-System, bei dem immer zumindest zwei Ventile gleichzeitig bedient werden -- die Auslösekraft des Ventils aus Gründen leichter 15 Bedienbarkeit gering bleiben, bevorzugt unter 30 N liegen. Darüberhinaus sollte ein Ventilkörper mit dem ihm zugeordneten Sitz eine i. w. gasdichte Paarung ergeben, um Gasverluste nach Möglichkeit zu vermeiden.

Aufgabe vorliegender Erfindung ist es, eine Kunststoffmischung zur Verfügung zu stellen, die es ermöglicht, Einbauteile von Vorrichtung und insbesondere Ventilkörper von Ventilen herzustellen, die 20 Lösungsmittelbeständig sind, einen geringen Gasverlust aufweisen und leicht bedient zu werden vermögen.

Zur Lösung dieser Aufgabe führen die Lehren der unabhängigen Patentansprüche. So wird erfindungsgemäß ein Kunststoffwerkstoff bzw. eine Kunststoffmischung enthaltend bis zu 100 Gew.-%, bevorzugt etwa 40 bis 95 Gew.-%, wenigstens eines Polyetherblockamids und bis zu etwa 60 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 5 Gew.-%, eines Styrol-Butadien-Elastomeren angeboten.

25 Zweckmäßig enthält die Kunststoffmischung 88 bis 95 Gew.-% eines Polyetherblockamids mit einer Shore Härte D von 45 sowie 12 bis 5 Gew.-% eines Styrol-Butadien-Elastomeren (Shore Härte A von 40°). Bevorzugt wird eine Kunststoffmischung, enthaltend 40 bis 47,5 Gew.-% eines solchen Polyetherblockamids einer Shore Härte D von 45; 40 bis 47,5 Gew.-% eines Polyetherblockamids einer Shore Härte D von 40 sowie 20 bis 5 Gew.-% eines Styrol-Butadien-Elastomeren.

30 Vorteilhaft ist eine Kunststoffmischung, enthaltend 44 bis 46 Gew.-% eines Polyetherblockamids einer Shore Härte D von 45, 44 bis 46 Gew.-% eines Polyetherblockamids einer Shore Härte D von 40 und 12 bis 8 Gew.-% eines Styrol-Butadien-Elastomeren.

Besonders bevorzugt wird eine Kunststoffmischung, enthaltend 45 Gew.-% eines Polyetherblockamids einer Shore Härte D von 45, 45 Gew.-% einer Polyetherblockamids einer Shore Härte D von 40 und 10 35 Gew.-% eines Styrol-Butadien-Elastomers.

Nach einem weiteren Merkmal der Erfindung weisen eingesetzte Polyetherblockamide -- wie schon erwähnt -- eine Shore Härte D von 45 Grad oder eine Shore Härte D von 40 Grad auf, jeweils gemessen nach DIN 53505.

Bei den Polyetherblockamiden kann es sich um Ether-Amid Elastomere handeln. Ether-Amid Elastomere -- und dabei insbesondere die Blockpolymere -- bestehen innerhalb einer Kette aus alternierenden und ausreichend langen harten und weichen Segmenten. Die Elastomereigenschaften kommen durch die Wechselwirkung dieser Ketten untereinander zustande.

Die Elastomereigenschaften können durch physikalische, chemische oder physikalische und chemische Vernetzung erreicht werden.

45 Polyetherblockamide sind beispielsweise Polyamide basierend auf Caprolactam und der Fachwelt auch als PA-6-Elastomere bekannt. Bevorzugt sind auch Polyetheresteramide.

Bei den Styrol-Butadien-Elastomeren -- bevorzugt solchen einer Shore Härte A von 40°, gemessen nach DIN 53505 -- besteht die Matrix solcher Blockcopolymeren aus einem Masseanteil von beispielsweise etwa 60% aus Elastomer, wie z.B. aus kautschukartigen Segmenten von Polybutadien, und die physikalischen Vernetzungsstellen mit einem Masseanteil von etwa 2 x 20% bestehen aus Polystyrol, das in Form zweier endständiger Blöcke chemisch mit dem Elastomer verbunden ist.

Eine besonders günstige Lösungsmittelresistenz wird beispielsweise mit einer Mischung von etwa 90 Gew.-% eines Polyetherblockamids der Shore Härte D von 45 und etwa 10 Gew.-% eines Styrol-Butadien einer Shore Härte A von 40 erreicht. Die Auslösekraft ist dabei verhältnismäßig hoch, die durchschnittliche 55 Quellung liegt bei 11 % bei geringem Gasverlust.

Die Auslösekraft ist bei einer Mischung von etwa 45 Gew.-% des vorstehend genannten Polyetherblockamides sowie etwa 45 % eines weiteren Polyetherblockamids der Shore Härte D von 40 und 10 Gew.-% Styrol-Butadien der Shore Härte A von 40 optimal, die durchschnittliche Quellung liegt bei 12 %. Hier ist

der Gasverlust höher als im vorgenannten Beispiel.

Die eingesetzten thermoplastischen Elastomere (TPE) können zur Verbesserung der Alterungsbeständigkeit stabilisiert sein. Sie werden vornehmlich auf Spritzgußmaschinen mit heißem Zylinder und kaltem Werkzeug verarbeitet - wie gewöhnliche thermoplastische Kunststoffe.

5 Die erfindungsgemäßen Kunststoffmischungen sind zur Fertigung von Ventilkörpern in Ventilen von Aerosolbehältern besonders geeignet. Deshalb umfasst vorliegende Erfindung auch solche Ventilkörper bestehend aus oder enthaltend genannte Kunststoffmischungen, wobei diese Ventileile in Aerosoldosen Anwendung finden können, vor allem bei Ventilkörpern für Mehr-Komponenten-Aerosolbehälter.

10 Entsprechend betrifft die Erfindung auch Aerosolbehälter mit Ventilen, deren die Ventilkörper aus den erfindungsgemäßen Kunststoffmischungen bestehen oder diese enthalten. Bevorzugt ist der Einsatz in im Zwei-Komponenten-Aerosolbehältern -- wie sie beispielsweise als Druckbehälter für Gase, Flüssigkeiten, pastöse Produkte od.dgl. bekannt sind und etwa in der EP-B 0 111 089 beschrieben werden -- und vor allem als einstückige Ventilkörper, die insbesondere durch Spritzgiessen hergestellt werden. Solche Ventilkörper können Teile von in einer gemeinsamen Ventilplatte sitzenden Auslaßventilen sein, die je mit 15 einem Druckraum in Verbindung stehen sowie -- ebenfalls gemeinsam durch ein in axialer Richtung verschiebbares, radial unbewegliches und gegen axiales Verschwenken gesichert geführtes Auslöseorgan betätigbar sind.

15 Ventilgruppen dieser vorbekannten Art werden gemeinsam betätigt, wozu auch ein schwenkbar gelagertes Hebelglied eingesetzt zu werden vermag, dessen Schwenkachse parallel zu einer durch das Zentrum 20 der Ventilkörper gelegten Geraden verläuft.

Zudem liegt im Rahmen der Erfindung die Verwendung der bevorzugten Kunststoffmischung für Ventileile von Aerosoldosen. Zweckmässige Kunststoffmischungen, sowie vorteilhafte Ventileile von Aerosoldosen für die genannte Verwendung sind weiter oben beschrieben.

25 Weitere Vorteile, Merkmale und Einzelheiten der Erfindung ergeben sich auch aus der nachstehenden Beschreibung bevorzugter Ausführungsbeispiele.

1. Folgende Mischungen werden angesetzt und zu Ventilkörpern verspritzt:
 - a) 95 Gew.-% Polyetherblockamid Shore D 45 + 5 Gew.-% Styrol-Butadien-Elastomer
 - b) 92,5 Gew.-% Polyetherblockamid Shore D 45 + 7,5 Gew.-% Styrol-Butadien-Elastomer
 - c) 90 Gew.-% Polyetherblockamid Shore D 45 + 10 Gew.-% Styrol-Butadien-Elastomer
2. Die gespritzten Ventilkörper werden in einen Ventilhalter eingesetzt und dieser wird mit einem Ventileller zusammengefügt. Die ganze Montagegruppe wird dann mit einer Aerosoldose verbunden und mit einem Treibgas gefüllt.

30 Diejenige Kraft, die beim Betätigen des Ventils zu einem Entweichen des Treibgases führt, wird als Auslösekraft bezeichnet.

35

Ventilkörper der Mischung	Auslösekraft N
a)	80,4
b)	71,4
c)	69,7

40 3. An den Ventilkörpern wird das Quellverhalten bestimmt. Dazu werden Proben von Ventilkörpern bestimmten Durchmessers während 24h in verschiedene Lösungsmittel eingelegt und das Mass der Quellung durch Vergleich von Auszugsmass und Quellmass und errechnen der Masserhöhung in % bestimmt.

50	Ventilkörper der Mischung	Quellmasserhöhung in % in		
		Aceton	Methylenchlorid	Trichlorethylen
55	a)	3,35	12,9	13,7
	b)	3,1	12,95	13,85
	c)	3,3	11,8	13,1

45 4. Zur Messung des Gasverlustes werden wie in Beispiel 2 mit Treibgas gefüllte Aerosoldosen hergestellt und die Aerosoldosen während 10 Tagen bei 50 °C gelagert. Der Gasverlust wird durch die

Bestimmung des Gewichtsverlustes der Aerosoldosen durch Wägung gemessen.

5	Ventilkörper der Mischung	Verlust in 0,01 g/d (Gramm/Tag)
	a)	7,0
	b)	6,8
	c)	6,4

10 5. Es wird folgende Mischung hergestellt und zu Ventilkörpern verspritzt:

45 Gew.-% Polyetherblockamid Shore Härte D 45

45 Gew.-% Polyetherblockamid Shore Härte D 40

10 Gew.-% Styrol-Butadien-Elastomer

15 Die Ventilkörper werden gemäss Beispiel 2 auf die Auslösekraft geprüft, wobei eine Auslösekraft von 55 N ermittelt wird.

Bei der Ermittlung des Quellverhaltens wird die Prüfmethode nach Beispiel 3 eingesetzt. Die Quellmasserhöhung in Aceton liegt bei 3,8 %, in Methylchlorid bei 14,9 % und in Trichlorethylen bei 17,4 %. Der Gasverlust, gemessen nach dem Prüfverfahren gemäss Beispiel 4, beträgt 8,8 gemessen in 0,01 g/d.

20 **Patentansprüche**

1. Kunststoffwerkstoff für die Herstellung beweglicher, lösungsmittelbeständiger und elastischer Einbauteile, insbesondere solche, die mit einem Gegenelement eine i.w. gasdichte Paarung bilden, enthaltend bis zu 100 Gew.-%, bevorzugt etwa 40 bis 95 Gew. %, wenigstens eines Polyetherblockamids und unter 60 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 5 Gew.-%, eines Styrol-Butadien-Elastomeren.
2. Kunststoffwerkstoff nach Anspruch 1, enthaltend 88 bis 95 Gew.-% eines Polyetherblockamids mit einer Shore Härte D von 45 sowie 12 bis 5 Gew.-% eines Styrol-Butadien-Elastomeren.
- 30 3. Kunststoffwerkstoff nach Anspruch 1, enthaltend 40 bis 47,5 Gew.-% eines Polyetherblockamids einer Shore Härte D von 45, 40 bis 47,5 Gew.-% eines Polyetherblockamids einer Shore Härte D von 40 und 20 bis 5 Gew.-% eines Styrol-Butadien-Elastomeren.
4. Kunststoffwerkstoff nach Anspruch 1, enthaltend 44 bis 46 Gew.-% eines Polyetherblockamids einer Shore Härte D von 45, 44 bis 46 Gew.-% eines Polyetherblockamids einer Shore Härte D von 40 und 12 bis 8 Gew.-% eines Styrol-Butadien-Elastomeren.
5. Kunststoffwerkstoff nach Anspruch 1, enthaltend 45 Gew.-% eines Polyetherblockamids einer Shore Härte D von 45, 45 Gew.-% eines Polyetherblockamids einer Shore Härte D von 40 und 10 Gew.-% eines Styrol-Butadien-Elastomeren.
- 40 6. Kunststoffwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Styrol-Butadien-Elastomer eine Shore Härte A von etwa 40 aufweist.
7. Ventilkörper für ein Ventil, der aus einem Kunststoffwerkstoff nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 6 besteht oder diese enthält sowie bevorzugt einstückig geformt ist.
8. Ventilkörper für ein Ventil zum Einsatz in einem Aerosolbehälter, insbesondere in einem Mehr-Komponenten-Aerosolbehälter, enthaltend eine oder bestehend aus einem Kunststoffwerkstoff nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 6.
9. Aerosolbehälter mit wenigstens einem Ventilkörper, der aus Kunststoffen gemäss zumindest einem der Ansprüche 1 bis 6 besteht oder diese enthält.
- 55 10. Aerosolbehälter nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Aerosolbehälter ein an sich bekannter Mehr-Komponenten-Aerosolbehälter ist.

EP 0 534 308 A1

11. Verwendung des Kunststoffwerkstoffes nach Anspruch 1 bzw. der Kunststoffmischung nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 6 für Ventilkörper von Aerosolbehältern.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 11 5876

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betreff Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	EP-A-0 230 815 (ATOCHEM) * Ganzes Dokument * ---	1-6	C 08 L 77/06 // B 65 D 83/14 B 05 B 11/00 (C 08 L 77/06 C 08 L 09:06)
A	EP-A-0 233 428 (ATOCHEM) ---		
A	EP-A-0 086 377 (METASCO) * Ansprüche * -----		

RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl.5)

C 08 L
B 65 D
B 05 B

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt

Recherchenort DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherche 17-12-1992	Prüfer LEROUY ALAIN
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument I : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	